

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-307146

(43)Date of publication of application : 21.11.1995

(51)Int.Cl.

H01M 2/16

H01M 10/40

(21)Application number : 06-098395

(71)Applicant : UBE IND LTD

(22)Date of filing : 12.05.1994

(72)Inventor : KURAUCHI HIROSHI
AKAZAWA TETSUO
KAWABATA AKIRA

(54) BATTERY SEPARATOR AND MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a separator with uniform micropore diameters, adequate starting temperature for pore disappearance, high upper limit temperature for maintaining non-pored state, and wide temperature region for maintaining non-pored state by drawing a laminated film prepared by alternately laminating polypropylene films and polyethylene films in three or more layers to form pores.

CONSTITUTION: A three-layer laminated film having sandwich structure in which both outside layers are propylene and an inside layer is polyethylene formed of non-drawn polypropylene films and a non-drawn polyethylene film is introduced into a hot-air circulation oven heated at 125° C and passed through the oven for 113 seconds under 5% stretch, then low temperature-drawn 20% between nip rolls kept at 35° C, introduced into a hot-air circulation oven heated at 110° C, high temperature-drawn to total 115% between rollers, then relaxed 16.7% with rolls heated at 125° C, and fixed for 25 seconds to continuously obtain a laminated porous film. A battery separator is formed of this laminated porous film.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.09.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3011309

[Date of registration] 10.12.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-307146

(43)公開日 平成7年(1995)11月21日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 2/16	P			
	L			
10/40	Z			

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 10 頁)

(21)出願番号	特願平6-98395	(71)出願人	000000206 宇部興産株式会社 山口県宇部市西本町1丁目12番32号
(22)出願日	平成6年(1994)5月12日	(72)発明者	倉内 浩 大阪府枚方市中宮町3番10号 宇部興産株式会社枚方研究所内
		(72)発明者	赤沢 哲夫 大阪府枚方市中宮町3番10号 宇部興産株式会社枚方研究所内
		(72)発明者	川端 明 大阪府枚方市中宮町3番10号 宇部興産株式会社枚方研究所内

(54)【発明の名称】 電池用セパレータ及びその製法

(57)【要約】

【目的】本発明は、微細で均一な孔径を有し、無孔化開始温度が適度な温度で、無孔化維持上限温度が高く、無孔化維持温度領域が広く、また剥離強度が高く、従来の積層多孔質フィルムの難点を改良できる積層多孔質フィルムからなる電池用セパレータ及びその製法に関する。

【構成】本発明は、ポリプロピレンとポリエチレンとが交互に積層された三層以上の積層フィルムを延伸して多孔化した積層多孔質フィルムからなる電池用セパレータ及びその製法に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリプロピレンとポリエチレンとが交互に積層された三層以上の積層フィルムを延伸して多孔化した積層多孔質フィルムからなる電池用セパレータ。

【請求項 2】 ポリプロピレンとポリエチレンとが、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリプロピレンの順序で交互に積層された三層の積層フィルムを延伸して多孔化した極大孔径が $0.02 \sim 2 \mu\text{m}$ 、空孔率が $30 \sim 80\%$ 、層間剥離強度が $3 \sim 60 \text{ g}/15 \text{ mm}$ 、無孔化開始温度が $135 \sim 140^\circ\text{C}$ 、無孔化維持上限温度が $180 \sim 190^\circ\text{C}$ の積層多孔質フィルムからなる電池用セパレータ。

【請求項 3】 ポリプロピレンフィルムとポリエチレンフィルムを $120 \sim 140^\circ\text{C}$ の温度で熱圧着した三層以上の積層フィルムを、 $110 \sim 140^\circ\text{C}$ の温度領域で熱処理した後、マイナス $20^\circ\text{C} \sim$ プラス 50°C の温度に保持された状態で $5 \sim 200\%$ 延伸し、次いで $70 \sim 130^\circ\text{C}$ の温度に保持された状態で $100 \sim 400\%$ 延伸して多孔化した後、後者の延伸時の温度より $5 \sim 45^\circ\text{C}$ 高い温度で熱処理することを特徴とする電池用セパレータの製法。

【請求項 4】 ポリプロピレンフィルムとポリエチレンフィルムとが交互になるように $120 \sim 140^\circ\text{C}$ の温度で熱圧着した三層以上の積層フィルムを、 $110 \sim 140^\circ\text{C}$ の温度領域で熱処理した後、 $20^\circ\text{C} \sim 35^\circ\text{C}$ の温度に保持された状態で $10 \sim 100\%$ 延伸し、次いで $70 \sim 130^\circ\text{C}$ の温度に保持された状態で $100 \sim 400\%$ 延伸して多孔化した後、後者の延伸時の温度より $5 \sim 45^\circ\text{C}$ 高い温度で熱処理して、極大孔径が $0.02 \sim 2 \mu\text{m}$ 、空孔率が $30 \sim 80\%$ 、層間剥離強度が $3 \sim 60 \text{ g}/15 \text{ mm}$ 、無孔化開始温度が $135 \sim 140^\circ\text{C}$ 、無孔化維持上限温度が $180 \sim 190^\circ\text{C}$ の積層多孔質フィルムを得ることを特徴とする電池用セパレータの製法。

【請求項 5】 ポリプロピレンフィルムの複屈折が $1.0 \times 10^{-3} \sim 2.0 \times 10^{-3}$ で、 150°C で 30 分熱処理後の 100% 伸長時の弾性回復率が $80 \sim 94\%$ であり、ポリエチレンフィルムの複屈折が $2.0 \times 10^{-3} \sim 4.0 \times 10^{-3}$ で、 50% 伸長時の弾性回復率が $20 \sim 50\%$ である請求項 4 又は請求項 5 に記載の電池用セパレータの製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、剥離強度及び引張弾性率が高く、微細で均一な孔径を有し、熱による無孔化維持温度領域が広い安全性、信頼性に優れた電池用セパレータ及びその製法に関する。更に詳しくは、本発明はポリプロピレンとポリエチレンとが積層された三層以上の積層フィルムを延伸して多孔化してなる電池用セパレータに関する。

【0002】

【従来の技術】 近年技術の高度化に伴い、種々の分野で利用目的に応じた高精度のフィルムの要求が高くなり、電池用セパレータとして積層多孔質フィルムを使用する試みがなされている。

【0003】 電池には正負両極の短絡防止のためにセパレータが介在しているが、近年高エネルギー密度、高起電力、自己放電の少ないリチウム電池のような非水電解液電池、特にリチウム二次電池が開発、実用化されるようになってきた。リチウム電池の負極としては例えば金属リチウム、リチウムと他の金属との合金、カーボンやグラファイト等のリチウムイオンを吸着する能力又はインターカレーションにより吸蔵する能力を有する有機材料、リチウムイオンをドーピングした導電性高分子材料等が知られており、また正極としては例えば $(\text{CF}_x)_n$ で示されるフッ化黒鉛、 MnO_2 、 V_2O_5 、 CuO 、 Ag_2CrO_4 、 TiO_2 等の金属酸化物や硫化物、塩化物が知られている。

【0004】 また非水電解液として、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン、アセトニトリル、1, 2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン等の有機溶媒に LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 等の電解質を溶解したものが使用されている。しかしリチウムは特に反応性が強いので、外部短絡や誤接続等により異常電流が流れた場合、電池温度が著しく上昇してこれを組み込んだ機器に熱的ダメージを与える懸念がある。このような危険性を回避するために、従来セパレータとして下記のような種々の多孔質フィルムが提案されている。

【0005】 ①ポリエチレン、ポリプロピレン等の熱可塑性樹脂の単層の多孔質フィルム（特公昭 46-40119 号公報、特公昭 55-32531 号公報、特公昭 59-37292 号公報、特開昭 60-23954 号公報、特開平 2-75151 号公報、米国特許第 3679538 号明細書等）。

②分子量の異なるポリエチレン混合物やポリエチレンとポリプロピレンの混合物を素材とした多孔質フィルム（特開平 2-21559 号公報、特開平 2-334309 号公報、特開平 5-331306 号公報等）。

③支持体に熱可塑性樹脂や不織布を用いた多孔質フィルム（特開平 3-245457 号公報、特開平 1-258358 号公報等）。

④材質の異なる熱可塑性樹脂の多孔質膜を複数枚積層した積層多孔質フィルム（特開昭 62-10857 号公報、特開昭 63-308866 号公報、特公昭 3-65776 号公報、特開平 6-20671 号公報等）。

⑤またその他、積層多孔質フィルムとして二枚の多孔質膜を接着剤を介して又は介さずに接着又は熱圧着したものが知られている。

【0006】 これらの単層又は積層多孔質フィルムをセ

パレータとして使用する基本的な考え方は、両極間の短絡防止、電池電圧の維持等を図ると共に、異常電流等で電池の内部温度が所定温度以上に上昇したときに、多孔質フィルムを無孔化させて、換言すると孔を塞いで、両極間にイオンが流れないように電気抵抗を増大させ、電池機能を停止させて過度の温度上昇による発火等の危険を防止し安全を確保することにある。過度の温度上昇による危険防止機能は、電池用セパレータとして極めて重要な機能であり、一般に無孔化或いはシャットダウン（SDと略称）と呼ばれている。

【0007】本明細書においては多孔質フィルムのガス透過速度又はガス透過率（ガーレー値：秒／100cc）が6000を越えた時点が無孔化開始温度或いはSD開始温度と称する。なおガス透過速度はガス透過率と称することもある。電池用セパレータにおいては、無孔化開始温度が低すぎると、僅かな温度上昇でイオンの流れが阻止されるため実用性の面で問題があり、また逆に高すぎるとリチウム電池等においては発火等を引き起こす危険性があるため安全性の面で問題がある。一般に無孔化開始温度は110～160℃、好ましくは120～150℃が好適と認識されている。また本明細書においては無孔化或いはSD状態が維持される温度の上限温度を無孔化維持上限温度或いは耐熱温度と称し、無孔化開始温度或いはSD開始温度から耐熱温度までの温度領域或いは温度幅を、無孔化維持温度領域或いは耐熱温度幅と称することにする。セパレータに多孔質フィルムを使用した電池において、電池内の温度が無孔化維持上限温度を越えて上昇した場合、フィルムが溶断して破れが生じ、無孔化状態が喪失して、再びイオンが流れだし更なる温度上昇を招く。それ故電池用セパレータとしては適当な無孔化開始温度を有し、無孔化維持上限温度が高く無孔化維持温度領域が広いという特性が要求される。また電池用セパレータとしては、前記無孔化に関する特性の他に、電気抵抗が低いこと、引張弾性率等の機械的強度が高いこと、厚みムラや電気抵抗等のバラツキが小さいこと等が要求される。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】多孔質フィルムは前記①～⑤のように種々のものが提案されているが、本発明者らの研究によると、電池用セパレータとして、ポリプロピレンの単層多孔質フィルムは無孔化開始温度が170℃程度以上とリチウムの融点（186℃）に近いという難点があり、ポリエチレンの単層多孔質フィルムは無孔化開始温度が135℃程度と適当な温度であるが、無孔化維持上限温度が145℃程度であるため無孔化維持温度領域が狭すぎるといふ他に、引張弾性率が低いため電池の生産工程で伸びが生じやすく生産性の面でも難点があり、熱可塑性樹脂の単層の多孔質フィルムは安全面等で更に改良の余地がある。

【0009】また、分子量の異なるポリエチレン混合物

を多孔化した多孔質フィルムは、無孔化維持上限温度が150℃程度及び引張弾性率が3400kg/cm²程度と上記ポリエチレンの単層多孔質フィルムよりも若干高くなる程度である。またポリエチレンとポリプロピレンの混合物を延伸して多孔化した海島構造の多孔質フィルムは、無孔化維持上限温度180℃程度、引張弾性率4200～6400kg/cm²程度（TD方向）でポリエチレン混合物の場合よりもSD機能、機械的性質等は改良されるが未だ十分とは言えず、また混合物を延伸して多孔化した海島構造の形成は品質面でのバラツキが生じやすくその再現性に難点がある。

【0010】また、支持体に不織布等を用いた多孔質フィルムは、不織布等に起因する安全性に難点があるだけでなく、無孔化維持に関しても上記ポリエチレン、ポリプロピレン等の多孔質フィルムの場合と同様に高温での信頼性の面で改良が必要である。

【0011】材質の異なる熱可塑性樹脂の多孔質膜を複数枚重ね合わせて積層した積層多孔質フィルムについては、いずれも予めフィルムを延伸等で多孔化して2種類の材質の異なる多孔質フィルムを製造した後これを重ね合わせ、延伸、圧着、接着剤による接着等によって製造されている。このようにして得られた積層多孔質フィルムは、基本的には電池用セパレータとしての特性を備えているはずであるが、実生産においては重ね合わせによってそれぞれのフィルムの孔の位置がずれ、微孔が表面から裏面まで連通しないことが多く、得られた積層多孔質フィルムはガス透過性が悪くなり電気抵抗が増加し易い。またフィルムのカールやシワが生じ易く、膜厚変動も生じ易い。すでに多孔化されているため接着自体困難な面はあるが、強く高温で圧着、接着等を行うと孔が押し潰されて多孔質フィルムとしての機能を喪失し、電気抵抗が増加する。また多孔質フィルムとしての機能を維持するために、かるく圧着、接着等を行うと剥離強度が低いためセパレータを電池に組み込む工程でフィルムの剥がれ、シワ、伸び等が生じ、電池の品質面で問題が残る。またさらには多孔質フィルムを重ね合わせて延伸した場合、基本的に製造工程が増えるだけでなく、多かれ少なかれ上記の問題点が生じ易く、またガーレー値も低いので電池用セパレータとしては改良の余地がある。

【0012】本発明者らは、すでに電池用セパレータとして単層の多孔質フィルム（特公平2-11620号公報等）、ポリエチレン多孔質膜とポリプロピレン多孔質膜が積層した積層多孔質フィルム（特開平6-20671号公報）等について提案しているが、上述した点に鑑み、多孔質フィルムの電池用セパレータ、特に微細で均一な孔径を有し、無孔化開始温度が適度な温度で、無孔化維持上限温度が高く、無孔化維持温度領域が広く、また剥離強度や引張弾性率が高く、且つ従来の電池用セパレータとして提案されている積層多孔質フィルムの難点を改良できる熱可塑性の積層多孔質フィルムからなる電

池用セパレータを開発することを課題として、鋭意研究を重ねた結果、本発明に到った。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明は、ポリプロピレンとポリエチレンとが交互に積層された三層以上の積層フィルムを延伸して多孔化した積層多孔質フィルムからなる電池用セパレータに関する。また本発明は、ポリプロピレンとポリエチレンとが、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリプロピレンの順序で交互に積層された三層の積層フィルムを延伸して多孔化した極大孔径が0.02~2 μ m、空孔率が30~80%、層間剥離強度が3~60g/15mm、無孔化開始温度が135~140 $^{\circ}$ C、無孔化維持上限温度が180~190 $^{\circ}$ Cの積層多孔質フィルムからなる電池用セパレータ。

【0014】また本発明は、ポリプロピレンフィルムとポリエチレンフィルムを120~140 $^{\circ}$ Cの温度で熱圧着した三層以上の積層フィルムを、110~140 $^{\circ}$ Cの温度領域で熱処理した後、マイナス20 $^{\circ}$ C~プラス50 $^{\circ}$ Cの温度に保持された状態で5~200%延伸し、次いで70~130 $^{\circ}$ Cの温度に保持された状態で100~400%延伸して多孔化した後、後者の延伸時の温度より5~45 $^{\circ}$ C高い温度で熱処理することを特徴とする電池用セパレータの製法に関する。さらには本発明は、ポリプロピレンフィルムとポリエチレンフィルムとが交互になるように120~140 $^{\circ}$ Cの温度で熱圧着した三層以上の積層フィルムを、110~140 $^{\circ}$ Cの温度領域で熱処理した後、20 $^{\circ}$ C~35 $^{\circ}$ Cの温度に保持された状態で10~100%延伸し、次いで70~130 $^{\circ}$ Cの温度に保持された状態で100~400%延伸して多孔化した後、後者の延伸時の温度より5~45 $^{\circ}$ C高い温度で熱処理して、極大孔径が0.02~2 μ m、空孔率が30~80%、層間剥離強度が3~60g/15mm、無孔化開始温度が135~140 $^{\circ}$ C、無孔化維持上限温度が180~190 $^{\circ}$ Cの積層多孔質フィルムを得ることを特徴とする電池用セパレータの製法に関する。

【0015】また本発明は、複屈折が 1.0×10^{-3} ~ 2.0×10^{-3} で、150 $^{\circ}$ Cで30分熱処理後の100%伸長時の弾性回復率が80~94%のポリプロピレンフィルムと、複屈折が 2.0×10^{-3} ~ 4.0×10^{-3} で、50%伸長時の弾性回復率が20~50%のポリエチレンフィルムとを、130~140 $^{\circ}$ Cの温度で熱圧着した三層以上の積層フィルムを、110~140 $^{\circ}$ Cの温度領域で熱処理した後、マイナス20 $^{\circ}$ C~プラス50 $^{\circ}$ Cの温度に保持された状態で10~100%延伸し、次いで70~130 $^{\circ}$ Cの温度に保持された状態で100~400%延伸して多孔化した後、後者の延伸時の温度より5~45 $^{\circ}$ C高い温度で熱処理することを特徴とする電池用セパレータの製法に関する。

【0016】本発明は、多孔化していないポリプロピレ

ンとポリエチレンとが交互に積層された三層以上の積層フィルムを延伸して多孔化した積層多孔質フィルムからなる電池用セパレータを骨子とする。積層数は、三層以上で、ポリプロピレンとポリエチレンとが交互に積層されておれば、例えば四層でも五層でもよく各層を構成するポリプロピレン及びポリエチレンはそれぞれ各層で分子量が異なってもよい。ポリプロピレンは立体規則性の高いものが好ましく、またポリエチレンは密度が0.960以上の高密度ポリエチレンが好ましいが、中密度ポリエチレンでもよい。これらポリプロピレンとポリエチレンには界面活性剤、老化防止剤、可塑剤、難燃剤、着色剤等の添加剤が含まれていてもよい。

【0017】三層以上の積層フィルムは、フィルムの厚みが均一で延伸により多孔化する性質を備えていれば、共押出しで一度に積層されたものでも、別々に成形して得られたポリエチレンフィルムとポリプロピレンフィルムを積層したものでもよい。しかし成形機等の設備、成形操作の容易さ等を考慮すると後者の別々に成形する方が有利である。成形方法は、Tダイによる熔融成形が好適であるが、インフレーション法や湿式溶液法等を採用することもできる。別々にフィルムをTダイによる熔融成形する場合、一般にそれぞれの樹脂の熔融温度より20~60 $^{\circ}$ C高い温度で、ドラフト比10~1000、好ましくは200~500のドラフト比で行なわれ、また引取速度は特に限定はされないが普通10~50m/min.で成形されるが、特に得られたフィルムの複屈折及び弾性回復率は延伸後の積層多孔質フィルムの孔径、空孔率、層間剥離強度、機械的強度等に影響するので重要である。

【0018】ポリプロピレンフィルムは、その複屈折が 1.0×10^{-3} ~ 2.0×10^{-3} 、好ましくは 1.1×10^{-3} ~ 1.4×10^{-3} で、150 $^{\circ}$ Cで30分熱処理後の100%伸長時の弾性回復率が80~94%、好ましくは84~92%の範囲にあるのが好適である。またポリエチレンフィルムは、その複屈折が 2.0×10^{-3} ~ 4.0×10^{-3} 、好ましくは 2.5×10^{-3} ~ 3.5×10^{-3} で、50%伸長時の弾性回復率が20~50%、好ましくは25~40%の範囲にあるのが好適である。ポリプロピレンフィルムとポリエチレンフィルムの複屈折がこれらの範囲をはずれると、多孔化の程度が十分でなくなったりするので適当ではなく、また弾性回復率が上記範囲をはずれた場合も多孔化の程度が十分でなくなるので好ましくない。これら各フィルムの厚みは、普通には各フィルムとも5~20 μ m、さらには10~15 μ mが適当である。

【0019】本発明において、複屈折は偏光顕微鏡を使用し、直交ニコル下でベレックコンペンセータを用いて測定された値である。また、弾性回復率は、次の式

(1) 及び (2) による。式 (1) はポリプロピレンフィルムの場合、式 (2) はポリエチレンフィルム場合で

7

ある。なお、ポリプロピレンフィルムは 150°C で30分熱処理後、 25°C 、65%相対湿度において試料幅10mm、長さ50mmで引張試験機にセットし50mm/min.の速度で100%まで伸長した後、直ちに同速度で弛緩させたものを測定し、またポリエチレンフィルムは、 25°C 、65%相対湿度において試料幅*

式(1)

100%伸長時の長さ-100%伸長後荷重0となった時の長さ

$$\text{弾性回復率 (\%)} = \frac{\text{伸長前の長さ}}{\text{伸長前の長さ}}$$

【0021】

式(2)

50%伸長時の長さ-50%伸長後荷重0となった時の長さ

$$\text{弾性回復率 (\%)} = \frac{\text{50\%伸長時の長さ}-\text{伸長前の長さ}}{\text{伸長前の長さ}}$$

【数2】

【0022】ポリプロピレンフィルムとポリエチレンフィルムは、熱圧着によって積層される。積層数は前記したように三層以上であれば制限されないが、例えば三枚のフィルムの積層においては、これを加熱されたロール間を通し熱圧着される。詳細には、フィルムが3組の原反ロールスタンドから巻きだされ、加熱されたロール間でニップされ圧着されて積層される。積層は、各フィルムの複屈折及び弾性回復率が実質的に低下しないように熱圧着することが必要である。三枚は、特に表と裏がポリプロピレンで真ん中がポリエチレンになるように、即ち外層がポリプロピレンで内層がポリエチレンになるように積層するのが、フィルムのカールがなく、外傷もうけ難く積層多孔質フィルムの耐熱性、機械的強度等がよく、また電池用セパレータとしての安全性、信頼性等々の特性を満たす上からも好適である。

【0023】加熱されたロールの温度、換言すると熱圧着温度は、 $120\sim 140^{\circ}\text{C}$ 、更に好ましくは $125\sim 135^{\circ}\text{C}$ が好適である。温度が低すぎるとフィルム間の剥離強度が弱くその後の延伸工程で剥がれが生じ、また逆に高すぎるとポリエチレンが熔融しフィルムの複屈折及び弾性回復率が大きく低下し、所期の課題を満たす積層多孔質フィルムからなる電池用セパレータは得られない。ニップ圧は $1\sim 3\text{kg}/\text{cm}^2$ 、巻きだし速度は $0.5\sim 8\text{m}/\text{min.}$ が適当である。また積層フィルムの剥離強度は、 $3\sim 60\text{g}/15\text{mm}$ の範囲が好適である。積層フィルムの厚みは、特に制限されないが一般には $20\sim 60\mu\text{m}$ が適当である。

【0024】積層フィルムは延伸する前に熱処理される。熱処理は加熱空気循環オープンもしくは加熱ロールにより定長もしくは3%~10%の緊張下で行われる。熱処理温度は、 $110\sim 140^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは 115

8

*15mm、長さ2インチで引張試験機にセットし2インチ/min.の速度で50%まで伸長した後、1分間伸長状態で保持しその後同速度で弛緩させたものを測定した。

【0020】

【数1】

20 ~ 130°C の範囲が好適である。温度が低いと十分に多孔化せず、また高すぎるとポリエチレンの熔融が生じて不都合である。熱処理時間は3秒~3分間程度でよい。

【0025】熱処理された積層フィルムは延伸して多孔化し積層多孔質フィルムにする。延伸は、低温延伸した後高温延伸するのが好ましい。いずれか一方の延伸だけではポリプロピレンとポリエチレンが十分に多孔化されなかったり、層間剥離強度が低くなったりして電池用セパレータとしての特性が悪くなる。

30 【0026】低温延伸は普通には延伸ロールの周速差で延伸される。低温延伸の温度はマイナス 20°C ~プラス 50°C 、特に $20\sim 35^{\circ}\text{C}$ が好ましい。この延伸温度が低すぎると作業中にフィルムの破断が生じ易く、逆に高すぎると多孔化が不十分になるので好ましくない。低温延伸の倍率は5~200%、好ましくは10~100%の範囲である。延伸倍率が低すぎると、所定の空孔率が小さいものしか得られず、また高すぎると、所定の空孔率と孔径のものが得られなくなるので上記範囲が適当である。本発明において低温延伸倍率(E_1)は

40 次の式(3)に従う。式(3)の L_1 は低温延伸後のフィルム寸法を意味し、 L_0 は低温延伸前のフィルム寸法を意味する。

【0027】

【数3】

式(3)

$$E_1 = \frac{L_1 - L_0}{L_0} \times 100$$

【0028】低温延伸した積層フィルムは、次いで高温延伸される。高温延伸は普通には加熱空気循環オープン中で延伸ロールの周速差で延伸される。段数は特に制限されないが7～14段が適当である。高温延伸の温度は70～130℃、特に80～125℃が好ましい。この範囲を外れると十分な多孔化がされないので適当でない。また高温延伸は低温延伸の温度より40～100℃高い温度で行うのが好適である。高温延伸の倍率は100～400%の範囲である。延伸倍率が低すぎると、ガス透過率が低く、また高すぎると、ガス透過率が高すぎるので上記範囲が好適である。本発明において高温延伸倍率(E_2)は次の式(4)に従う。式(4)の L_2 は高温延伸後のフィルム寸法を意味し、 L_1 は低温延伸後のフィルム寸法を意味する。

【0029】

【数4】

式(4)

$$E_2 = \frac{L_2 - L_1}{L_1} \times 100$$

【0030】本発明においては低温延伸と高温延伸をした後、高温延伸の温度より5～45℃高い温度で熱処理する。熱処理は、延伸時に作用した応力残留によるフィルムの延伸方向への収縮を防ぐために予め延伸後のフィルム長さが10～50%減少する程度熱収縮させる方法や延伸方向の寸法が変化しないように規制して加熱処理する一般に熱固定とよばれている方法等で行われる。この熱処理によって寸法安定性のよい所期の課題を満たすことができる層間剥離強度の高い積層多孔質フィルムが得られる。

【0031】本発明において、電池用セパレータとしての積層多孔質フィルムは、前記製造条件の選択によっても多少異なるが、空孔率は30～80%、好ましくは35～60%で、極大孔径は0.02～2μm、好ましくは0.08～0.5μmである。空孔率が低すぎると電池用セパレータとして使用したときの機能が十分でなく、また大きすぎると機械的強度が悪くなる。また極大孔径が小さすぎると、電池用セパレータとして使用したときイオンの移動性が悪く、抵抗が大きくなるので適当でなく、また極大孔径が大きすぎるとイオン移動が大きすぎて適当でない。

【0032】また本発明において、積層多孔質フィルムのガス透過速度は150～1500、好ましくは300～800である。電池用セパレータとして使用する場合、ガス透過速度が遅すぎると、イオンの流れが抑制され、また速すぎるとイオンの流れが速すぎて故障時の温度上昇を高めることになるので適当ではない。層間剥離強度は3～60g/15mmである。またカール度は5

mm以下、好ましくは3mm以下、更には2mm以下である。層間剥離強度が低いと、例えば電池用セパレータの製造工程でフィルムの剥がれ、カール、伸び等が生じ易く製品の品質面で問題がある。積層多孔質フィルムの全体の厚みは電池用セパレータとしての機械的強度、性能、小型化等の面から20～50μmが適当である。

【0033】

【実施例】次に実施例を示し本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれら一実施例に限定されるものではない。

【0034】実施例1

吐出幅1000mm、吐出リップ開度4mmのTダイを使用し、数平均分子量70000、重量平均分子量480000、メルトインデックス3のポリプロピレン(宇部興産株式会社製、宇部ポリプロF103EA)を、200℃で熔融押出した。吐出フィルムは90℃の冷却ロールに導かれ、25℃の冷風が吹きつけられて冷却された後、32m/min.で引き取られた。このときのドラフト比は366であった。得られた未延伸ポリプロピレンフィルムの膜厚は12μm、複屈折は14.7×10⁻³、弾性回復率は150℃、60分熱処理後で88.2%であった。

【0035】吐出幅1000mm、吐出リップ開度4mmのTダイを使用し、密度0.968、メルトインデックス5.5の高密度ポリエチレン(三井石油化学株式会社製、ハイゼックス2208J)を、173℃で熔融押出した。吐出フィルムは115℃の冷却ロールに導かれ、25℃の冷風が吹きつけられて冷却された後、40m/min.で引き取られた。このときのドラフト比は448であった。得られた未延伸ポリエチレンフィルムの膜厚は11μm、複屈折は27.1×10⁻³、50%伸長時の弾性回復率は29.6%であった。

【0036】この未延伸ポリプロピレンフィルムと未延伸ポリエチレンフィルムとを使用し、両外層がポリプロピレンで内層がポリエチレンのサンドイッチ構成の3層の積層フィルムを次のようにして製造した。三組の原反ロールタンドから、未延伸ポリプロピレンフィルムと未延伸ポリエチレンフィルムをそれぞれ巻きだし速度5.4m/min.で巻きだし、加熱ロールに導き温度125℃、線圧1.8kg/cmで熱圧着し、その後同速度で50℃の冷却ロールに導いて巻き取った。このときの速度は5.4m/min.、巻きだし張力はポリプロピレンフィルムが3kg、ポリエチレンフィルムが0.9kgであった。得られた積層フィルムは膜厚34μmで、剥離強度は16g/15mmであった。

【0037】この3層の積層フィルムは125℃に加熱された熱風循環オープン中に導かれ5%の緊張下で113秒通過熱処理された。次いで熱処理した積層フィルムは、35℃に保持されたニップロール間で20%低温延伸された。このときのロール間は350mm、供給

側のロール速度は1.6m/min.であった。引き続き110°Cに加熱された熱風循環オープン中に導かれ、ロール周速差を利用してローラ間で総延伸量115%になるまで高温延伸された後、125°Cに加熱されたロールで16.7%緩和させて25秒間熱固定され、連続的に積層多孔質フィルムを得た。

【0038】得られた積層多孔質フィルムからなる電池用セパレータの膜厚、空孔率、極大孔径、細孔表面積、ガス透過速度、引張強度、引張弾性率、SD開始温度、耐熱温度、剥離強度、カール度等の測定結果を表1に示す。また積層多孔質フィルムにはカールはほとんどなく、ピンホールは認められなかった。また、熱閉塞挙動を図1に示す。図1において縦軸はガス透過率(秒/100cc)、横軸は温度(°C)である。なお、空孔率、極大孔径、細孔表面積は、水銀ポロシメータ(ユアサイオニック社製)で測定し、ガス透過速度(ガーレー)はJIS P8117に準じて、また引張強度、引張弾性率はASTM D-822に準じて測定した。剥離強度は25°C、65%相対湿度において幅15mmで、予め測定接着面の一部を剥がした試料を作成し、長さ75mmで引張試験機にT状態にセットして500mm/min.の速度で層間剥離強度を測定した。また、熱閉塞挙動、SD開始温度、耐熱温度は、試料の積層多孔質フィルムを60mmφのホルダーに全周拘束状態で取付け、各所定温度に設定された熱風循環オープン中に1分間放置し、次いで試料を熱風循環オープンから取り出して拘束状態で室温まで冷却し、各温度処理された試料の透過率をJIS P8117に準じて測定した。またカール度は、幅20mm、長さ100mmの試料フィルムを水平な金属板上に置き、除電ブラシでかるく2~3回ならして5分経過後、図5に示すように、水平面に対して湾曲したフィルム両端部を結ぶ平行線の中心部から水平面までの距離(D)を測定した。

【0039】実施例2

吐出幅1000mm、吐出リップ開度4mmのTダイを使用し、数平均分子量70000、重量平均分子量480000、メルトインデックス3のポリプロピレン(宇部興産株式会社製、宇部ポリプロF103EA)を、200°Cで熔融押出した。吐出フィルムは90°Cの冷却ロールに導かれ、25°Cの冷風が吹きつけられて冷却された後、32m/min.で引き取られた。このときのドラフト比は366であった。得られた未延伸ポリプロピレンフィルムの膜厚は12μm、複屈折は14.7×10⁻³、弾性回復率は150°C、60分熱処理後で88.2%であった。

【0040】吐出幅1000mm、吐出リップ開度2mmのTダイを使用し、密度0.964、メルトインデックス0.3の高密度ポリエチレン(三井石油化学株式会社製、ハイゼックス5202B)を、177°Cで熔融押出した。吐出フィルムは120°Cの冷却ロールに導

かれ、25°Cの冷風が吹きつけられて冷却された後、35m/min.で引き取られた。このときのドラフト比は380であった。得られた未延伸ポリエチレンフィルムの膜厚は12μm、複屈折は35.3×10⁻³、50%伸長時の弾性回復率は38.9%であった。

【0041】この未延伸ポリプロピレンフィルムと未延伸ポリエチレンフィルムとを使用し、両外層がポリプロピレンで内層がポリエチレンのサンドイッチ構成の3層の積層フィルムを次のようにして製造した。三組の原反ロールタンドから、未延伸ポリプロピレンフィルムと未延伸ポリエチレンフィルムをそれぞれ巻きだし速度5.4m/min.で巻きだし、加熱ロールに導き温度130°C、線圧1.8kg/cmで熱圧着し、その後同速度で50°Cの冷却ロールに導いて巻き取った。このときの速度は5.45m/min.、巻きだし張力はポリプロピレンフィルムが3kg、ポリエチレンフィルムが0.9kgであった。得られた積層フィルムは膜厚34μmで、剥離強度は7g/15mmであった。

【0042】この3層の積層フィルムは125°Cに加熱された熱風循環オープン中に導かれ5%の緊張下で113秒通過熱処理された。次いで熱処理した積層フィルムは、35°Cに保持されたニップロール間で20%低温延伸された。このときのロール間は350mm、供給側のロール速度は1.6m/min.であった。引き続き110°Cに加熱された熱風循環オープン中に導かれ、ロール周速差を利用してローラ間で総延伸量115%になるまで高温延伸された後、125°Cに加熱されたロールで16.7%緩和させて25秒間熱固定され、連続的に積層多孔質フィルムを得た。

【0043】得られた積層多孔質フィルムからなる電池用セパレータは実施例1と同様にして膜厚、空孔率、極大孔径、細孔表面積、ガス透過速度、引張強度、引張弾性率、SD開始温度、耐熱温度、剥離強度等を測定した。測定結果を表1に、また熱閉塞挙動を図2に示す。また積層多孔質フィルムには、カールはほとんどなく、ピンホールは認められなかった。

【0044】比較例1

吐出幅1000mm、吐出リップ開度4mmのTダイを使用し、密度0.964、メルトインデックス0.3の高密度ポリエチレン(三井石油化学株式会社製、ハイゼックス5202B)を、163°Cで熔融押出した。吐出フィルムは125°Cの冷却ロールに導かれ、25°Cの冷風が吹きつけられて冷却された後、10m/min.で引き取られた。このときのドラフト比は120であった。得られた未延伸ポリエチレンフィルムの膜厚は38μm、複屈折は31.6×10⁻³、50%伸長時の弾性回復率は41.3%であった。

【0045】この未延伸ポリエチレンフィルムは125°Cに加熱された熱風循環オープン中に導かれ10%の緊張下で150秒通過熱処理された。次いで熱処理した

13

フィルムは、 35°C に保持されたニップロール間で50%低温延伸された。このときのロール間は350mm、供給側のロール速度は1.2m/min.であった。引き続き 80°C に加熱された熱風循環オープン中に導かれ、ロール周速差を利用してローラ間で延伸量100%まで高温延伸された後、 108°C に加熱されたロールで16.7%緩和させて28秒間熱固定され、連続的にポリエチレン単層多孔質フィルムを得た。

【0046】得られた多孔質フィルムは実施例1と同様にして膜厚、空孔率、極大孔径、細孔表面積、ガス透過速度、引張強度、引張弾性率、SD開始温度、耐熱温度等を測定した。測定結果を表1に、また熱閉塞挙動を図3に示す。

【0047】比較例2

吐出幅1000mm、吐出リップ開度4mmのTダイを使用し、数平均分子量70000、重量平均分子量480000、メルトインデックス3のポリプロピレン（宇部興産株式会社製、宇部ポリプロF103EA）を、 190°C で熔融押出した。吐出フィルムは 90°C の冷却ロールに導かれ、 25°C の冷風が吹きつけられて冷却された後、40m/min.で引き取られた。このときのドラフト比は156であった。得られた未延伸ポリプロピレンフィルムの膜厚は $29\mu\text{m}$ 、複屈折は 13.2×10^{-3} 、弾性回復率は 150°C 、60分熱処理後で92%であった。

【0048】この未延伸ポリプロピレンフィルムは 150°C に加熱された熱風循環オープン中に導かれ10%

14

の緊張下で113秒通過熱処理された。次いで熱処理したフィルムは、 130°C に保持されたニップロール間で20%低温延伸された。このときのロール間は350mm、供給側のロール速度は1.6m/min.であった。引き続き 130°C に加熱された熱風循環オープン中に導かれ、ロール周速差を利用してローラ間で延伸量115%まで高温延伸された後、 145°C に加熱されたロールで16.7%緩和させて25秒間熱固定され、連続的にポリプロピレン単層多孔質フィルムを得た。

10 【0049】得られたポリプロピレンの多孔質フィルムは実施例1と同様にして膜厚、空孔率、極大孔径、細孔表面積、ガス透過速度、引張強度、引張弾性率、SD開始温度、耐熱温度等を測定した。測定結果を表1に、また熱閉塞挙動を図4に示す。

【0050】比較例3

特公昭55-32531号公報に開示された方法によって、厚さが $8\mu\text{m}$ 、多孔度が49%、平均孔径が $0.123\mu\text{m}$ のポリエチレン多孔膜を作成した。また同様にして、厚さが $18\mu\text{m}$ 、多孔度が52%、平均孔径が $0.190\mu\text{m}$ のポリプロピレン多孔膜を作成した。次いでロールプレスを用いて 134°C でポリエチレン多孔膜とポリプロピレン多孔膜とを積層圧着して積層多孔フィルムを得た。この積層多孔フィルムについて実施例1と同様に測定した結果を表1に示す。

【0051】

【表1】

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3
膜厚 (μm)	81	81	30	25	25
空孔率 (%)	44.6	44.9	45.6	44.6	49.5
極大孔径 (μm)	0.1741	0.1784	0.1778	0.1568	0.171
細孔表面積 (m^2/g)	54	78	54	67	64
ガス透過性 ガーレー値(秒/100cc)	540	750	517	333	1000
引張強度 (Kg/cm^2) MD	1000	1410	1630	1330	1770
TD	130	100	88	170	100
引張弾性率 (Kg/cm^2) TD	8600	11900	4600	5900	4300
SD開始温度 ($^{\circ}\text{C}$)	135	140	135	170	135
無孔化維持上限温度 ($^{\circ}\text{C}$)	190	190	140	190	190
剥離強度 ($\text{g}/15\text{mm}$)	24.9	10.3	—	—	0.6
カール度 (mm)	0.5	1.8	0.5	0.8	15.5

【0052】

【発明の効果】本発明の積層多孔質フィルムからなる電池用セパレータは、微細で均一な孔径を有し、無孔化開始温度が適度な温度で、無孔化維持上限温度が高く、無孔化維持温度領域が広く、また剥離強度及び引張弾性率が高く、従来の積層多孔質フィルムの難点を改良でき、安全性、信頼性、精度等の要求される電池用セパレータとして好適である。また本発明によると連続的に品質のバラツキのない電池用セパレータを効率よく製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例1の積層多孔質フィルムの熱閉塞挙動。

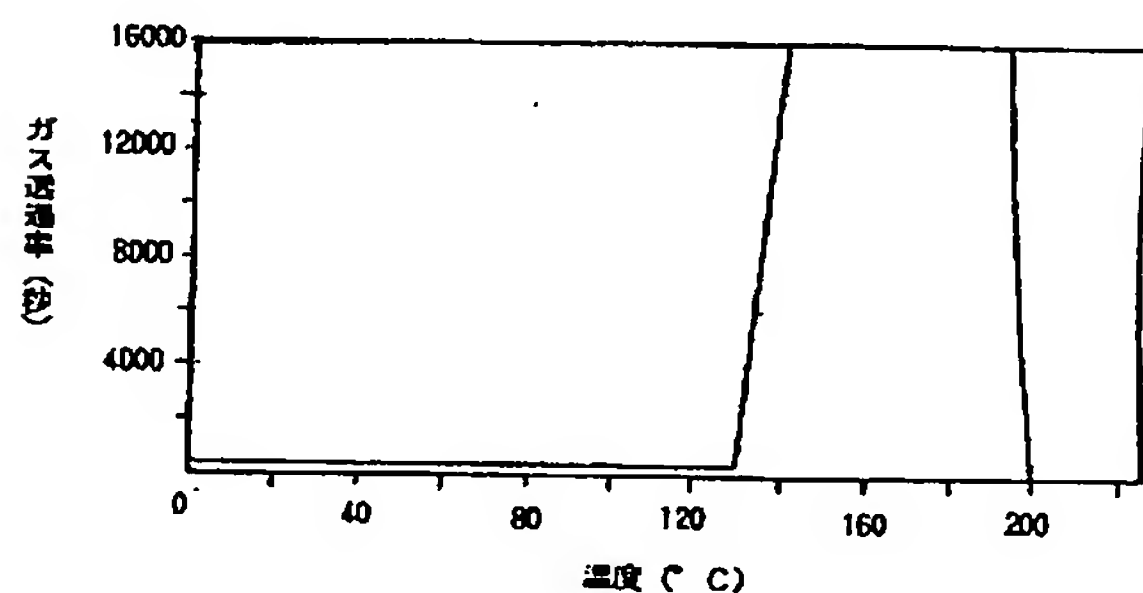
【図2】本発明の実施例2の積層多孔質フィルムの熱閉塞挙動。

【図3】比較例1のポリエチレン単層の多孔質フィルムの熱閉塞挙動。

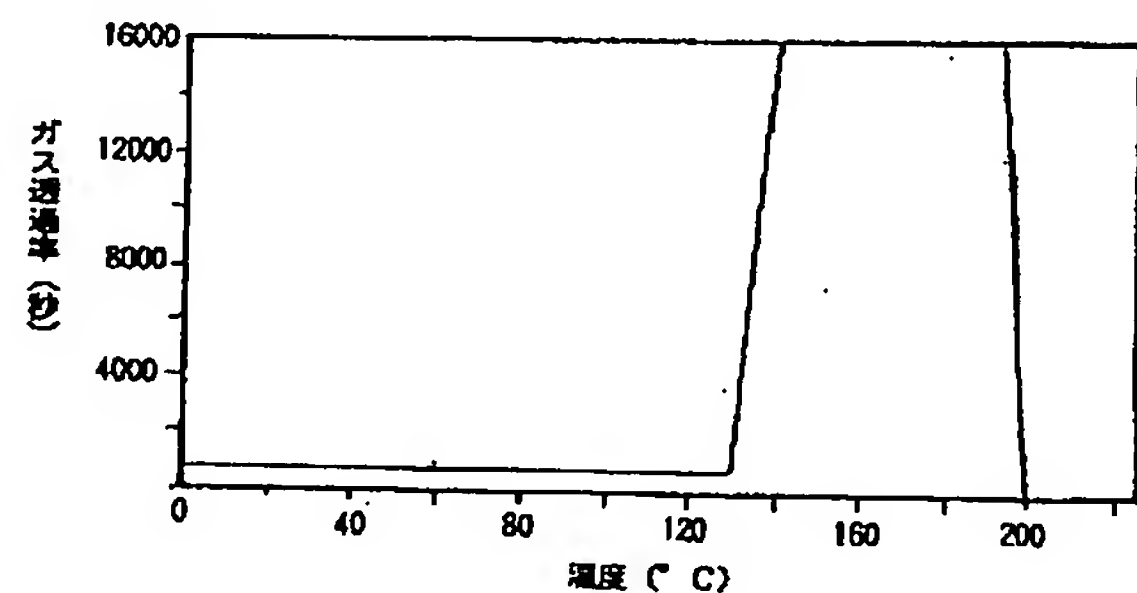
【図4】比較例2のポリプロピレン単層の多孔質フィルムの熱閉塞挙動。

【図5】カール度の測定方法を説明する図である。

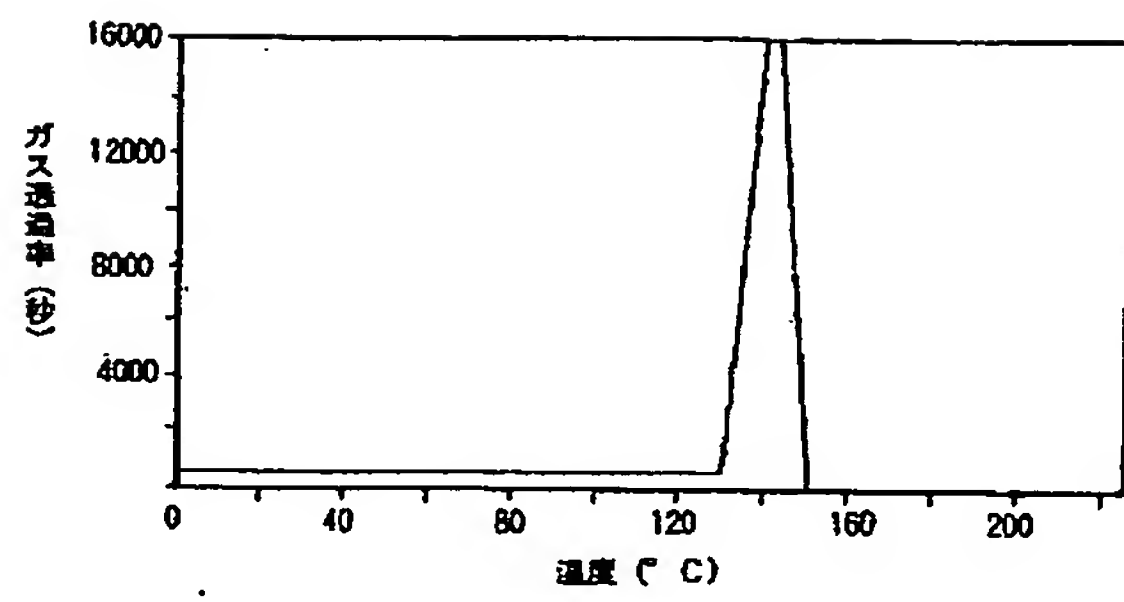
【図1】



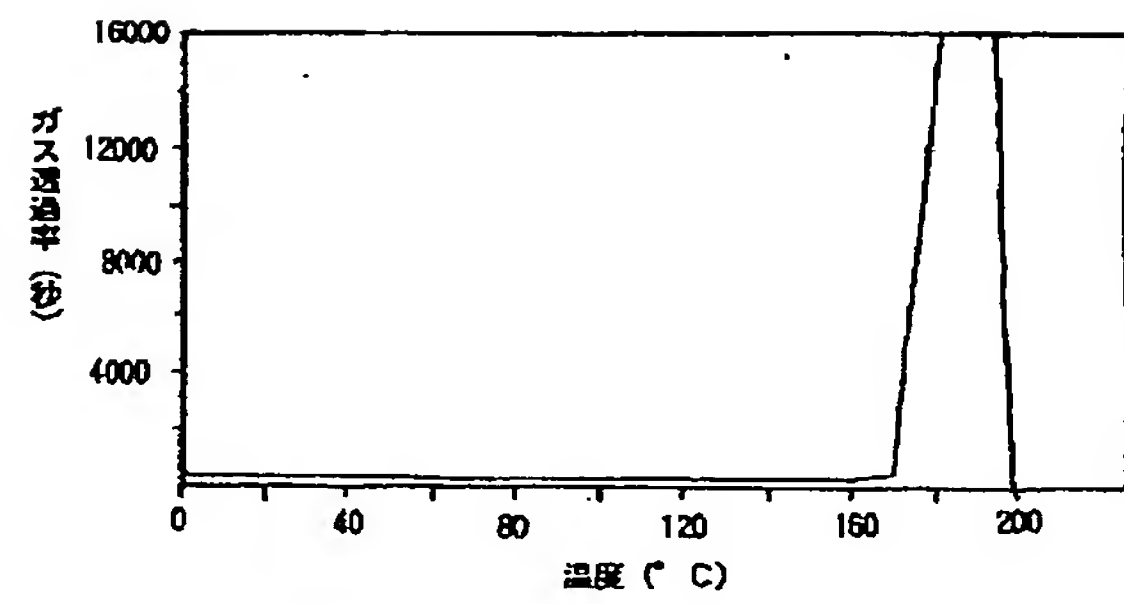
【図2】



【図3】



【図4】



【図5】

